

JP-A-7-65855, page (2), column 1, line 1 to page (4),
column 6, line 10

[Claims]

1. A lithium battery comprising electrodes mainly composed of an active material capable of electrochemically releasing/absorbing lithium ion as positive and negative electrodes and an electrolyte containing a fluorine compound, characterized in that there is contained a material comprising at least one of nitrogen, phosphorus and sulfur atoms having a lone pair of electrons.

2. A lithium battery comprising electrodes mainly composed of an active material capable of electrochemically releasing/absorbing lithium ion as positive and negative electrodes and an electrolyte having a lithium salt containing a fluorine compound dissolved therein, characterized in that there is contained a material comprising at least one of nitrogen, phosphorus and sulfur atoms having a lone pair of electrons.

3. The lithium battery as defined in Claim 2, wherein said lithium salt is lithium hexafluorophosphate.

4. The lithium battery as defined in any one of Claims 1 to 3, wherein said material having a lone pair of electrons is an amine.

5. The lithium battery as defined in Claim 4, wherein the added amount of said amine is equal to or less than that of said lithium salt as calculated in terms of molar weight.

6. The lithium battery as defined in any one of Claims 1 to 3, wherein said material having a lone pair of electrons is a material containing a pyridine ring.

7. The lithium battery as defined in any one of Claims 1 to 3, wherein said material having a lone pair of electrons is a polyvinyl pyridine.

8. The lithium battery as defined in any one of Claims 1 to 7, wherein said electrolyte is a solid polymer electrolyte.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Filed of Application]

The present invention relates to a lithium battery. More particularly, the present invention relates to a lithium secondary battery. The present invention further relates to an improvement in the cycle life performance of lithium secondary battery.

[0002]

[Prior Art]

The recent trend in microelectronics is for more batteries to be incorporated in electric devices and integrated to electronic elements and circuits as in memory backup power source for various electronic equipment. Under these circumstances, batteries having a smaller size, a lighter weight, a smaller thickness and a higher energy density have been keenly desired. In recent years, batteries having a small size and a light weight such as

lithium battery have been put into practical use in the art of primary battery. However, the field to which these batteries can be applied is limited.

[0003]

As a battery which can substitute for the conventional lead battery and nickel-cadmium battery there has been more noted a secondary battery comprising a non-aqueous electrolytic solution allowing further reduction of size and weight. In order to provide the secondary battery with further improvement in practical performance such as cycle life performance and self-discharge performance, the secondary battery is under study by many research institutions.

[0004]

Referring to the mounting of battery on substrate or device, a battery shape such as cylinder and button is not effective in respect to the reduction of percent utilization of space in electronic equipment. Thus, a battery has heretofore been an important factor restricting the design of electronic equipment. A thin film-shaped battery has been noted in that the dead space in electronic equipment can be effectively utilized, the shape of battery can be arbitrarily determined and the design of electronic equipment is no longer restricted by the battery.

[0005]

In the production of a thin film-shaped battery, the use of a solid polymer electrolyte makes it possible to

eliminate the step of injecting electrolyte in the battery and hence drastically simplify the production procedure.

[0006]

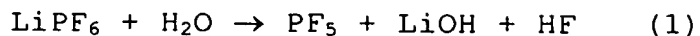
Referring to the electrode material for secondary battery, there is effectively used a carbon-based material as a negative electrode from the standpoint of safety, high rate performance and cycle reversibility. Such a carbon-based material has been already on the market. In order to make the full use of the performance of such a carbon-based material, various electrolyte compositions have been studied. Referring to a lithium salt, there has been noted lithium hexafluorophosphate as a material causing little problem in toxicity and safety. However, since this material is extremely unstable when subjected to environmental exposure, techniques for enhancing the purity of this material and preventing the contamination of this material by water have been considered important.

[0007]

[Problems that the Invention is to Solve]

The production of a thin film-shaped battery requires no electrolyte injecting step but requires that the solid polymer electrolyte be handled as a sheet. This means that a material containing a lithium salt flows on the production line. When the foregoing material unstable to environmental exposure is used, such a process acts as a disadvantage. In other words, a material containing a fluorine compound can easily produce hydrogen fluoride when

mixed with, e.g., water. Hydrogen fluoride thus produced then reacts with lithium ion, which is an active material in a battery system, to form LiF, which is an inactive material. For example, lithium hexafluorophosphate follows the reaction formula (1):

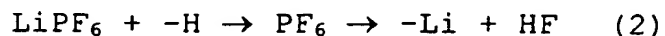


[0008]

This problem becomes remarkably particularly in the case of a battery system comprising an intercalation or insertion type electrode both as positive and negative electrodes. In other words, unlike a battery system comprising electrodes one of which is allowed to have excess active material as in metallic lithium, such a battery system is limited in the total amount of lithium to be contained in the positive and negative electrodes. When the total amount of lithium to be contained in the positive and negative electrodes deviates from the defined value, it has a great direct effect on the charge and discharge performance of the battery.

[0009]

Further, when as the polymer to be used in the solid polymer electrolyte or the solvent to be used in the electrolytic solution there is used a material containing fluorine atom, the following reaction occurs to remove hydrogen atom from this material, occasionally producing hydrogen fluoride.



[0010]

By way of example, an acrylate-terminated group which is relatively often used in the crosslinking of a polymer by curing by heat or irradiation with light or electron ray has an easily removable hydrogen atom. The foregoing description has been made with reference to the case where the lithium salt has fluorine atom. When the polymer has fluorine atom, fluorine atom which has been removed from the polymer can cause the production of hydrogen fluoride.

[0011]

Hydrogen fluoride produced by these reactions is bonded to lithium ion, which is an active material, during charge and discharge to cause the lowering of battery capacity.

[0012]

[Means for Solving the Problems]

In order to accomplish the foregoing object, the present invention lies in a lithium battery comprising electrodes mainly composed of an active material capable of electrochemically releasing/absorbing lithium ion as positive and negative electrodes and an electrolyte containing a fluorine compound, lithium battery comprising electrodes mainly composed of an active material capable of electrochemically releasing/absorbing lithium ion as positive and negative electrodes and an electrolyte having a lithium salt containing a fluorine compound dissolved therein, or battery comprising an electrolyte having

lithium hexafluorophosphate dissolved therein, characterized in that there is contained a material comprising at least one of nitrogen, phosphorus and sulfur atoms having a lone pair of electrons. The present invention also lies in the foregoing lithium battery wherein the material having a lone pair of electrons is an amine. The present invention further lies in the foregoing lithium battery wherein the added amount of the amine is equal to or less than that of the lithium salt, preferably not greater than 1/10 of that of the lithium salt as calculated in terms of molecular weight. The present invention further lies in the foregoing lithium battery wherein the material having a lone pair of electrons is a material containing a pyridine ring. The present invention further lies in the foregoing lithium battery wherein the material having a lone pair of electrons is a polyvinyl pyridine. The present invention further lies in the foregoing lithium battery wherein the electrolyte is a solid polymer electrolyte.

[0013]

The term "electrolyte" as used herein is meant to indicate an electrolytic solution or solid electrolyte having a lithium salt dissolved therein.

[0014]

[Action]

When a material having a lone pair of electrons on nitrogen atom is present in a hydrogen fluoride-producing

environment, the following reaction occurs to cause hydrogen fluoride to be immediately trapped and become incapable of attacking lithium ion. Thus, the foregoing mechanism follows to prevent the deterioration of lithium battery.



[0015]

Examples of the material having a lone pair of electrons on nitrogen, phosphorus or sulfur atom include triethylamine, polyvinyl pyridine, triethyl phosphine, triphenyl phosphine, and diethyl sulfide. However, the present invention is not limited to these materials. All these materials have strong electron donating properties and thus have a strong action of trapping hydrogen fluoride according to the foregoing chemical formula.

[0016]

This action becomes remarkable particularly in the case where the lithium salt is LiPF_6 . This action can apply to the case wherein LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ or the like is used as a lithium salt or in the case where tetrafluoroethylene, Nafion or the like is used as a polymer constituting the binder or solid polymer electrolyte. Alternatively, a material having a lone pair of electrons may be used as an electrode binder.

[0017]

Referring to amine by way of example, the number of nitrogen atoms to be contained in the amine doesn't need to

exceed the maximum amount of free fluorine which is possibly produced. The addition of a large amount of amine rather causes the lowering of charge and discharge efficiency of electrode and the corrosion of current collector, resulting in the reduction of battery life. Further, the decomposition of the entire lithium salt used is not possible in a low humidity atmosphere which is used in the actual production process. An extremely part of lithium salt contributes to the foregoing reaction. Thus, even if the lithium salt is added in the equivalent weight, it is still excessive.

[0018]

How much the added amount of triethylamine can be reduced without impairing the desired effect depends also on the water content in the atmosphere of production process. The inventors made an experiment on the added amount of triethylamine falling within the range of from $1/100$ to $1/10$ of the molecular weight of lithium salt. As a result, it was found that triethylamine exerts sufficient effect when added in this range. No defectives due to excessive addition were found. When the added amount of triethylamine exceeds $1/10$ of the molecular weight of lithium salt, the resulting cycle-capacity curve shows a slight deterioration. This is presumably attributed to the fact that excessive addition causes the initial efficiency of the negative active material.

[0019]

As previously mentioned, when the electrolyte is a solid polymer electrolyte, it is difficult to put the injection of electrolyte, i.e., introduction of lithium salt at the final step as in a liquid type battery. Thus, the effect of the invention can be more effectively exerted in this case.

[0020]

[Example]

The present invention will be further described in the following examples. The atmosphere used in the experiments of the examples and comparative examples is air having a water content such that the dew point thereof is -20°C. This atmosphere is normally considered improper because this water content is too much for the assembly of lithium battery.

[0021]

(Example 1)

A 3 : 1 (by weight) mixture of an electrolyte having 1 mol/l of LiPF_6 dissolved in γ -butyrolactone and a polyethylene oxide diacrylate having a weight-average molecular weight of 1,000 was prepared. The mixture will be hereinafter referred to as "monomer solution". A 10 : 1 mixture of lithium cobalt oxide and carbon and the monomer solution having 0.02 mol/l of triethylamine incorporated therein were then mixed at a weight ratio of 1 : 1 to make a paste. The paste was applied to an aluminum foil to a thickness of about 30 μm , and then irradiated with electron

ray to obtain a positive electrode.

[0022]

The monomer solution having 0.02 mol/l of triethylamine incorporated therein was applied to the positive electrode thus obtained to a thickness of about 30 μm , and then irradiated with electron ray to form a separator layer thereon.

[0023]

A pitch-based carbon and the monomer solution having 0.02 mol/l of triethylamine were mixed at a weight ratio of 1 : 1 to make a paste. The paste thus prepared was applied to a copper foil to a thickness of about 30 μm , and then irradiated with electron ray to obtain a negative electrode. The negative electrode thus obtained was then laminated with the positive electrode/separator two-layer formed material previously obtained. The laminate was then entirely sealed to prepare a film battery. The working area on the electrode was 33 cm^2 .

[0024]

This battery was then subjected to cycle test involving the repetition of charge and discharge between 2.7 V and 4.3 V at a current density of 0.5 mA/cm^2 . The change of discharge capacity with cycle is shown on the curve (1) in Fig. 1.

[0025]

(Example 2)

The same cycle test as mentioned above was made on a

film battery prepared in the same manner as in Example 1 except that the monomer solution having a 1 mmol/l of a polyvinylpyridine having a weight-average molecular weight of 2,400 was prepared instead of the monomer solution having 0.02 mol/l of triethylamine incorporated therein. The change of discharge capacity with cycle is shown on the curve (2) in Fig. 1.

[0026]

(Comparative example)

The same cycle test as mentioned above was made on a film battery prepared in the same manner as in Example 1 except that no triethylamine was incorporated in any portion. The change of discharge capacity with cycle is shown on the curve (3) in Fig. 1.

[0027]

[Effect of the Invention]

As shown in Fig. 1, the batteries which has comprised a material having a lone pair of electrons incorporated in a starting material of solid electrolyte at the process of producing the solid polymer electrolyte exhibit an invariably high capacity against prolonged repetition of charge-discharge life cycle. Thus, the effect of the invention is great. In the invention, the kind of the electrode active material to be used in the positive and negative electrodes, the kind of the polymer material constituting the solid electrolyte, the content of lithium, and the battery size are not limited.

(1)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-65855

(43) 公開日 平成7年(1995)3月10日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	10/36	Z		
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-239126

(22) 出願日 平成5年(1993)8月30日

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 野田 智彦

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(72) 発明者 栗山 和哉

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(72) 発明者 稲益 徳雄

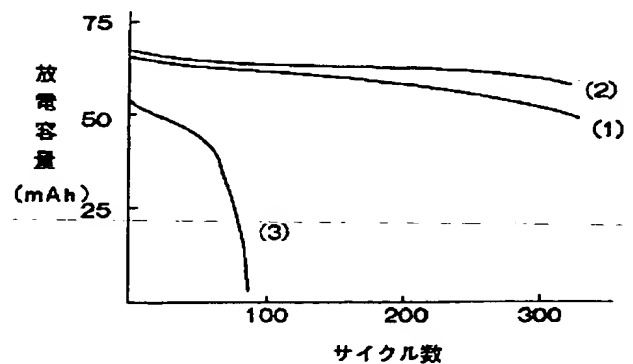
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(54) 【発明の名称】 リチウム電池

(57) 【要約】

【目的】 より小型軽量化が可能な非水電解液を用いた二次電池における電極活物質のサイクル特性、自己放電特性などの実用特性をより向上させることを目的とする。

【構成】 電気化学的にリチウムイオンを放出・吸蔵する活物質を主体とする電極を正極および負極とし、フッ素化物を含む電解質を用いた電池に於いて、電池内に孤立電子対を持った窒素、リン、硫黄原子のうち少なくとも1以上を含む物質を含んでいるリチウム電池とすることにより、上記目的を達成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】電気化学的にリチウムイオンを放出・吸蔵する活物質を主体とする電極を正極および負極とし、フッ素化物を含む電解質を用いた電池に於いて、電池内に孤立電子対を持った窒素、リン、硫黄原子のうち少なくとも 1 以上を含む物質を含んでいることを特徴とするリチウム電池。

【請求項 2】電気化学的にリチウムイオンを放出・吸蔵する活物質を主体とする電極を正極および負極とし、フッ素化物を持ったリチウム塩を溶解している電解質を用いた電池に於いて、電池内に孤立電子対を持った窒素、リン、硫黄原子のうち少なくとも 1 以上を含む物質を含んでいることを特徴とするリチウム電池。

【請求項 3】前記リチウム塩が、六フッ化リン酸リチウムである請求項 2 記載のリチウム電池。

【請求項 4】前記孤立電子対を持った物質が、アミン類である請求項 1 乃至 3 記載のリチウム電池。

【請求項 5】前記アミン類の添加量が、モル分子量でリチウム塩のモル分子量と同等以下である請求項 4 記載のリチウム電池。

【請求項 6】前記孤立電子対を持った物質が、ピリジン環を含有する物質である請求項 1 乃至 3 記載のリチウム電池。

【請求項 7】前記孤立電子対を持った物質がポリビニルピリジンである請求項 1 乃至 3 記載のリチウム電池。

【請求項 8】前記電解質が、高分子固体電解質である請求項 1 乃至 7 記載のリチウム電池。

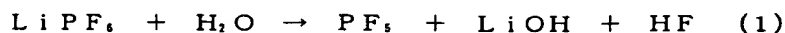
【発明の詳細な説明】

【0001】

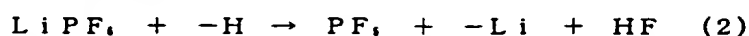
【産業上の利用分野】本発明は、リチウム電池、特にリチウム二次電池に関し、繰り返し充放電性能の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近のマイクロエレクトロニクス化は、各種電子機器のメモリーバックアップ用電源に代表されるように、電池の電子機器内収納、エレクトロニクス素子および回路との一体化に伴って、電池の小型化、軽量化、薄型化とさらに高エネルギー密度を有する電池とが強く要望されている。近年、一次電池の分野では、既にリチウム電池などの小型、軽量の電池が実用化されているが、その用途分野は限られたものである。



【0008】この問題は、インターカレーションまたはインサーション型電極を正負極ともに採用する電池系の場合、とりわけ深刻である。すなわち、一方の極に金属リチウムのように活物質を過剰に持つことが許される電極を具備する系と違い、正極と負極に含まれるリチウムのトータル量が限定されており、この量が崩れることは



【0010】一例を挙げれば、熱・光・電子線硬化によ

【0003】そこで、従来の鉛電池、ニッケル・カドミウム電池に代わる電池として、より小型軽量化が可能な非水電解液を用いた二次電池がより注目されているが、電極活物質のサイクル特性、自己放電特性などの実用特性をより向上させるために現在も多くの研究機関で検討されている。

【0004】従来、基板や機器への電池の装着に関し、円筒型、ボタン型といった電池形状は、機器内の体積利用率の点で効率的とはいえず、電池は、電子機器のデザインを制限する大きな因子となっていた。薄型フィルム状電池は、機器内のデッドスペースを有効に利用できること、電池の形状を任意に決定できることから、電子機器のデザインは、もはや電池に制限されることがなくなるといって注目されている。

【0005】薄型フィルム状電池の生産に当たっては、高分子固体電解質を用いることが、電池の注液工程を無くせることから、製造工程が大きく簡略化できるという特徴がある。

【0006】二次電池の電極材料としては、安全性の面、ハイレート性能の面、サイクル可逆性の面から炭素材料を負極に用いることが有効であり、すでに製品化されている。この炭素材料の性能を十分に引き出すために、種々の電解液組成が検討されてきたが、毒性、安全性の点で問題の少ない材料として、リチウム塩としては六フッ化リン酸リチウムが注目されてきた。しかしながら、この材料は環境への暴露に対して極めて不安定であるため、純度向上技術、取扱い中に水分の混入を避ける技術が重要になってきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】薄型フィルム電池の製造には、注液工程がない代わりに高分子固体電解質もまたシートとして扱う。このことは、リチウム塩を含んだ材料がラインに流れることを意味する。ここに、先に述べたような、環境への暴露に対して不安定な材料を用いようとするとき上記のような工程は不利な点として働く。すなわち、フッ素化物を持った物質は、例えば水分が混入すると、容易にフッ化水素を発生する。発生したフッ化水素は電池系の活物質であるリチウムイオンと反応し、 LiF となって不活性化する。例えば六フッ化リン酸リチウムでは、

充放電性能に直接大きな影響を与えるからである。

【0009】さらに、高分子固体電解質に用いるポリマーや、電解液に用いる溶媒にフッ素原子を含んだ材料を用いる場合、それらから次のような反応によって水素原子が引き抜かれ、フッ化水素の発生に至る場合がある。

リポリマーを架橋させる場合に比較的一般に用いられる

アクリレート末端基は、引き抜かれ易い水素原子を持っている。また、リチウム塩がフッ素原子を持っている場合についてこれまで述べたが、ポリマーがフッ素原子を持っている場合には、ポリマーから引き抜かれたフッ素原子が起因して、フッ化水素の発生に至る場合がある。

【0011】これらの反応によって生成したフッ化水素は、充放電中に活物質であるリチウムイオンと結合するため、電池容量を低下させる原因となる。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するべく、電気化学的にリチウムイオンを放出・吸蔵する活物質を主体とする電極を正極および負極とし、フッ素化物を含む電解質を用いた電池に於いて、また、フッ素化物を持ったリチウム塩を溶解している電解質を用いた電池に於いて、また、六フッ化リン酸リチウムを溶解している電解質を用いた電池に於いて、電池内に孤立電子対を持った窒素、リン、硫黄原子のうち少なくとも1以上を含む物質を含んでいることを特徴とするリチウム電池である。また、前記孤立電子対を持った物質がアミン類であるリチウム電池である。また、前記アミン類の添加量がモル分子量でリチウム塩のモル分子量と同等以下、好ましくはリチウム塩のモル分子量の1/10以下であるリチウム電池である。また、前記孤立電子対を持った物質がピリジン環を含有する物質であるリチウム電池である。また、前記孤立電子対を持った物質がポリビニルピリジンであるリチウム電池である。また、電解質が高分子固体電解質であるリチウム電池である。

【0013】ここで、電解質とは、リチウム塩を溶解してなる電解液や固体電解質のことをいう。

【0014】

【作用】フッ化水素が発生する環境下で、例えば窒素原子上に孤立電子対を持った物質があると、次の反応によりフッ化水素は直ちにトラップされ、リチウムイオンを攻撃する能力を失う。よって、上記のような機構でリチウム電池の性能が低下することを防ぐ。



【0015】窒素、リン、硫黄原子上に孤立電子対を持った物質としては、トリエチルアミン、ポリビニルピリジン、トリエチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン、ジエチルスルフィド等が挙げられるが、これらに限定するものではない。これらの物質は共に、強い電子供与性を持っているために上式のようにフッ化水素をトラップする作用が強い。

【0016】この作用は、 LiPF_6 を塩とした場合にとりわけ効果が高いが、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等を塩に用いた場合、あるいはテトラフルオロエチレン、ナフィオン等をバインダーや高分子固体電解質を構成するためのポリマーに用いた場合にも適用できる。また、孤立電子対を持った物質を電極バインダーとして用いてもよい。

【0017】このとき、アミン類を例に挙げれば、これに含まれる窒素原子の数は、発生すると考えられる遊離フッ素の最大量を越える必要はなく、逆に大量の添加は、電極の充放電効率の低下、集電体の腐食を引き起こし、電池寿命を低下させる原因となる。また、例えば使用しているリチウム塩の全量が分解するということは実際の生産工程に用いる低湿度雰囲気下では現実にはなく、リチウム塩のごく一部が上記のような反応に寄与するのであるから、当量添加したとしても、まだ余剰である。

【0018】トリエチルアミンの添加量をどこまで減らしても効果を発揮するかについては生産工程雰囲気水分量にもよるが、モル分子量でリチウム塩のモル分子量の1/10乃至1/100の範囲で発明者らが実験したところでは、トリエチルアミンの十分な添加効果が発揮され、かつ上記のような過剰添加の欠点も見いだされなかった。添加量が1/10を越えると、サイクル容量カーブにやや遜色がみられた。これは、過剰の添加が負極活物質の初期効率を低下させたことに起因するものと考えられる。

【0019】先に述べたように、電解質が高分子固体電解質である場合には、液式電池のように注液、すなわちリチウム塩の導入を最終工程に持ってくるのが困難であるため、より一層本発明の作用が効果的に発揮される。

【0020】

【実施例】実施例により、さらに詳細に説明する。以下の実施例および比較例の実験に用いられた雰囲気は、露点 -20°C の水分量を持つ空気雰囲気であり、リチウム電池の組立を行うにはこの水分量では多すぎて一般に不適当とされている雰囲気である。

【0021】（実施例1）γ-ブチロラクトンに1モル/lの LiPF_6 を溶解させた電解液に重量平均分子量1,000のポリエチレンオキシドジアクリレートとを3:1の重量比で混合したものを調製した。これを以降「モノマー液」と称する。リチウムコバルト酸化物とカーボンを10:1の割合で混合しておいたものと、0.02モル/lのトリエチルアミンを添加したモノマー液とを1:1の重量比で混ぜ合わせ、ペースト状とし、アルミニウム箔上に約 $30\mu\text{m}$ の厚みに塗布後、電子線を照射し、正極を得た。

【0022】得られた正極上に、0.02モル/lのトリエチルアミンを添加したモノマー液を約 $30\mu\text{m}$ の厚みに塗布後、電子線を照射し、セパレータ層を形成させた。

【0023】ピッチ系カーボンと、0.02モル/lのトリエチルアミンを添加したモノマー液とを1:1の重量比で混ぜ合わせ、ペースト状とし、銅箔上に約 $30\mu\text{m}$ の厚みに塗布後、電子線を照射し、負極を得、先に得られた正極/セパレータ二層成形品と貼り合わせ、周囲

5

をシールし、フィルム電池とした。電極作用面積は 33 cm^2 である。

【0024】この電池を、 0.5 mA/cm^2 の電流密度で 4.3 V から 2.7 V の間で放電-充電を繰り返すサイクル試験を行った。サイクルにともなう放電容量の変化を図1中の(1)のカーブで示す。

【0025】(実施例2) 上記実施例1において、 0.02 mol/l のトリエチルアミンを添加したモノマー液の代わりに、重量平均分子量 $2,400$ のポリビニルピリジン 1 mmol/l を溶解したモノマー液を用いたこと以外は実施例1と全く同様に作製したフィルム電池を同様のサイクル試験に供した。サイクルにともなう放電容量の変化を図1中の(2)のカーブで示す。

【0026】(比較例) 上記実施例1において、いずれの部分にもトリエチルアミンを添加しなかったこと以外は実施例1と全く同様に作製したフィルム電池を同様のサイクル試験に供した。サイクルにともなう放電容量の

6

変化を図1中の(3)のカーブで示す。

【0027】

【発明の効果】図1に示すように、高分子固体電解質の製造工程から固体電解質原料中に孤立電子対を持った物質を添加しておいたものは、長期の繰り返し充放電サイクルに対し、高容量が安定に得られ、本発明の効果は大である。なお、本発明では、正極及び負極に用いる電極活物質材料の種類、固体電解質を形成するポリマー材料の種類、リチウム塩の含有量、電池サイズについては限定しない。

【図面の簡単な説明】

【図1】カード型二次電池の充放電サイクル試験によって得られた、サイクル数に対する放電容量の推移のカーブであり、(1)、(2)はそれぞれ本発明の実施例1、2により作製された電池、(3)は比較例に示す方法で作製された電池によるものである。

【図1】

